



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 355 628 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 10.11.93

51 Int. Cl.⁵: G21F 9/00

21 Anmeldenummer: 89114917.1

22 Anmeldetag: 11.08.89

54 Verfahren zur chemischen Dekontamination der Oberfläche eines metallischen Bauteils einer Kernreaktoranlage.

30 Priorität: 24.08.88 DE 3828727

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
10.11.93 Patentblatt 93/45

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR LI NL SE

56 Entgegenhaltungen: .
BE-A- 689 498
FR-A- 1 483 146
GB-A- 1 109 389
US-A- 2 852 419

73 Patentinhaber: SIEMENS AKTIENGESELL-
SCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
D-80333 München(DE)

72 Erfinder: Gassen, Rainer, Dr.
Steinfeldweg 5a
D-8510 Fürth(DE)
Erfinder: Zeuch, Klaus, Dipl.-Ing. (FH)
Steinbacher Strasse 1
D-8501 Eckental(DE)
Erfinder: Bertholdt, Horst-Otto
Hubertusstrasse 4
D-8551 Heroldsbach(DE)

EP 0 355 628 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Dekontamination der Oberfläche eines metallischen Bauteils einer Kernreaktoranlage.

- 5 Zur Reduzierung der Strahlenbelastung des Personals bei Kontroll-, Wartungs- und Reparaturmaßnahmen an Komponenten und Kreislaussystemen in Druckwasser-Reaktoranlagen oder in Siedewasser-Reaktoranlagen ist eine Entfernung radioaktiver Oxidschichten von den Oberflächen der zu behandelnden oder zu prüfenden Bauteile erforderlich. Ein dafür geeignetes Verfahren mit chemischer Dekontamination ist beispielsweise aus der deutschen Patentschrift 26 13 351 bekannt. Bei dem bekannten Verfahren erfolgt die
10 Dekontamination in zwei Schritten oder Stufen. Zunächst wird als erster Schritt eine oxidative Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung durchgeführt. Der zweite Schritt sieht eine Kontaktierung der Bauteile mit einer Citrat-Oxalat-Lösung vor, bei der ein wesentlicher Bestandteil Oxalsäure ist.

- Auch alle anderen bekannten Dekontaminationsverfahren laufen in zwei Stufen ab, wobei zur Ablösung von Belägen, insbesondere zur Ablösung von Oxidbelägen, stets Oxalsäure eingesetzt wird. Bekannte
15 Dekontaminationsverfahren sehen z. B. als erste Stufe eine Oxidation mit Mangansäure (HMnO_4), mit Salpetersäure (HNO_3) in Verbindung mit Kaliumpermanganat (KMnO_4) oder mit Natriumhydroxid (NaOH) in Verbindung mit Kaliumpermanganat (KMnO_4) vor. In der zweiten Stufe erfolgt dann die Ablösung der Oxide von der zu dekontaminierenden Oberfläche; dabei werden als Reduktionsmittel komplexbildende organische Säuren eingesetzt, und häufig wird dabei ausschließlich Oxalsäure verwendet. In allen übrigen bekannten
20 Fällen wird dabei eine Mischung verschiedener Säuren eingesetzt, bei der Oxalsäure immer einen wesentlichen Bestandteil bildet.

Es sind bisher Verfahren zur chemischen Dekontamination von Oberflächen metallischer Bauteile von Kernreaktoranlagen, die ohne Oxalsäure auskommen, nicht bekannt.

- Die Verwendung von Oxalsäure bei einem Dekontaminationsprozeß ist aber nachteilig für den Erfolg
25 des Verfahrens. So kommt es durch Oxalsäure zu einem interkristallinen Angriff auf sensibilisierte Werkstoffe, die beispielsweise im Bereich einer Schweißnaht vorliegen. Darüber hinaus führt der Einsatz von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwermetallen zur Ausfällung von Schwermetalloxalaten. So können bei einer Dekontamination von Bauteilen einer Kernreaktoranlage Oxalate des Mangans, des Kobalts, des Nickels und des Eisens ausfallen. Da die genannten Metalle radioaktive Isotope enthalten, führt die
30 Ausfällung der Oxalate zu einer neuen Kontamination der Oberflächen der Bauteile während des Dekontaminationsverfahrens. Es kommt also zu einer sogenannten Rekontamination. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekontamination ist besonders groß, falls die zu dekontaminierenden Bauteile aus Legierungen auf Nickelbasis, wie Inconel 600 bestehen.

- Die zu dekontaminierenden Bauteile und Systeme einer Kernreaktoranlage bestehen in der Regel aus
35 unterschiedlichen Materialien. Folglich sind mit dem Dekontaminationsverfahren auch unterschiedliche Oxide zu entfernen. Gegenüber einem bestimmten Dekontaminationsverfahren zeigt jeder Oxidtyp ein spezifisches Auflösungsverhalten. Ein Bauteil, beispielsweise ein Pumpengehäuse, das aus zwei unterschiedlichen Materialien, wie einem Nickelbasiswerkstoff und einem Eisenbasiswerkstoff, besteht, ist mit jedem der bekannten Dekontaminationsverfahren, die stets Oxalsäure verwenden, bei einer einmaligen Abfolge der
40 beiden Reinigungsschritte nicht optimal zu dekontaminieren. Vielmehr ist üblicherweise ein eigenes, spezifisches Dekontaminationsverfahren für jedes am Bauteil vorhandene Material notwendig.

Aus der BE-A- 689 498 ist ein Verfahren zum Reinigen von metallischen Oberflächen bekannt, bei dem organische Säuren, die OH-Gruppen enthalten, eingesetzt werden. Eine solche Säure kann eine Mischung aus Zitronensäure und Methyldtartronsäure sein.

- 45 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zur chemischen Dekontamination der Oberfläche eines metallischen Bauteils einer Kernreaktoranlage anzugeben, das eine Rekontamination durch Ausfällungen ausschließt, das sensibilisierte Werkstoffe, beispielsweise im Bereich von Schweißnähten, nicht angreift und das an allen Materialien, die für das zu dekontaminierende metallische Bauteil üblich sind, einen gleichwertigen guten Dekontaminationserfolg erzielt. Mit nur einem Durchlauf des
50 Verfahrens sollen auch Bauteile vollständig zu dekontaminieren sein, die aus mehreren Materialien aufgebaut sind.

- Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Oberfläche in einem Einstufenverfahren mit einer wäßrigen Lösung behandelt wird, die frei von der Carbonsäure Oxalsäure ist und eine andere Carbonsäure enthält, die durch einen chemischen oder thermischen Prozeß in eine weitere Carbonsäure
55 umgewandelt wird.

Diese Umwandlung kann direkt in der wäßrigen Lösung erfolgen, die für die Behandlung der Oberfläche vorgesehen ist. Die Umwandlung kann aber auch in einem der eigentlichen Dekontamination vorangestellten Verfahrensschritt erfolgen. Mit einer Umwandlung einer Carbonsäure in eine weitere Carbonsäure wird der

Vorteil erzielt, daß man ausgehend von einer kostengünstigen Carbonsäure eine Carbonsäure erhalten kann, die einen sehr guten Dekontaminationserfolg gewährleistet, aber käuflich nur schlecht zu erhalten wäre, da sie entweder nicht angeboten wird oder sehr teuer ist.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird außerdem der Vorteil erzielt, daß eine Rekontamination vermieden wird. Schwermetallsalze anderer Carbonsäuren als der Oxalsäure sind sehr viel leichter löslich als Oxalate. Dadurch, daß beim Verfahren nach der Erfindung an die Stelle von Oxalsäure ausschließlich andere Carbonsäuren treten, unterbleibt eine Rekontamination der Oberflächen. Wesentlich ist dabei nicht nur die Verwendung von anderen Carbonsäuren als Oxalsäure, sondern der vollständige Verzicht auf einen noch so kleinen Anteil der Carbonsäure Oxalsäure in der wäßrigen Lösung. Andere Carbonsäuren als Oxalsäure sind in der Lage, Eisenoxide und auch Nickeloxide aufzulösen und, was wesentlich ist, in Lösung zu halten. Diese können dann leicht entfernt werden. Außerdem wird mit dem Verfahren nach der Erfindung, wie Versuche bestätigten, der Vorteil erzielt, daß sensibilisierte Werkstoffe nicht interkristallin angegriffen werden.

Ein wesentlicher Vorteil ist darüber hinaus darin zu sehen, daß der sogenannte "Dekontfaktor" beim Einsatz des Verfahrens nach der Erfindung wesentlich höher ist als bei einer chemischen Dekontamination mit Oxalsäure. Der "Dekontfaktor" ist der Quotient aus der Dosisleistung eines zu dekontaminierenden Bauteiles vor der Behandlung und der Dosisleistung desselben Bauteiles nach der Behandlung. Bei gleicher Säurekonzentration wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Vorteil erzielt, daß weit höhere Dekontaktoren erreicht werden, als es bei Verwendung von Oxalsäure möglich wäre, ohne daß die Gefahr einer Rekontamination durch Ausfällung zuvor abgelöster radioaktiver Nuklide auf die gereinigte Metalloberfläche besteht. Da das erfindungsgemäße Verfahren bei allen in Nuklearbereich verwendeten Materialien mit gleichem Erfolg einsetzbar ist, können vorteilhafterweise auch aus mehreren Werkstoffen bestehende Bauteile und Systeme dekontaminiert werden, wie beispielsweise ein Pumpengehäuse, das teilweise aus einem Eisenbasiswerkstoff und teilweise aus einem Nickelbasiswerkstoff besteht. Aber auch an aus nur einem Material bestehenden Bauteilen werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren große Dekontaktoren erzielt. Während in einer Versuchsreihe bei gleichen Bedingungen mit der Carbonsäure Oxalsäure nur ein Dekontfaktor 140 zu erreichen war, führten andere Carbonsäuren, nämlich Dihydroxyweinsäure in Verbindung mit Pyridin-2,6-Dicarbonsäure, zu einem Dekontfaktor 650.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind also Oberflächen von Bauteilen, die aus einem einzigen Material oder sogar aus mehreren Materialien bestehen, besser zu dekontaminieren, als es bisher möglich war. Darüber hinaus kommt es nicht zu einer Rekontamination durch Ausfällung. Außerdem wird die Beständigkeit sensibilisierter Werkstoffe, die beispielsweise im Bereich einer Schweißnaht vorliegen, nicht beeinträchtigt. Ein interkristalliner Angriff unterbleibt.

Schließlich wird dadurch, daß das Verfahren nach der Erfindung ein Einstufenverfahren ist, der Vorteil erzielt, daß Zwischenschritte, wie Spülschritte, die bei einem Mehrstufenverfahren notwendig wären, entfallen können. Man kommt daher mit einer kurzen Dekontaminationszeit aus.

Die Oberfläche des zu dekontaminierenden Bauteils wird beispielsweise mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die mindestens eine Ketocarbonsäure enthält. Nach anderen Beispielen kann die Lösung mindestens eine Hydroxycarbonsäure oder aber eine Mischung aus mindestens einer Ketocarbonsäure und mindestens einer Hydroxycarbonsäure enthalten. Eine besonders geeignete Ketocarbonsäure ist Mesoxalsäure. Besonders geeignete Hydroxycarbonsäuren sind Tartronsäure und Dihydroxyweinsäure.

Mit all diesen Carbonsäuren werden die genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich erzielt. Geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch Glyoxylsäure und Hydroxyessigsäure.

Auch nach einer sauren Voroxidation werden bessere Dekontaminationsergebnisse als mit Oxalsäure mit einer anderen Carbonsäure erzielt, beispielsweise mit Tartronsäure, Mesoxalsäure und Dihydroxyweinsäure.

Der wäßrigen Lösung kann mit Vorteil mindestens ein Komplexbildner beigelegt werden. Damit wird die Dekontaminationswirkung von Ketocarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren deutlich verbessert.

Ein geeigneter Komplexbildner ist ein Chelatbildner, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Nitrilotriessigsäure (NTA), oder auch eine Pyridincarbonsäure, wie beispielsweise 2-Picolinsäure oder Dicolinsäure.

Ein besonders gutes Dekontaminationsergebnis wird beispielsweise nach alkalischer Voroxidation mit einer Ketocarbonsäure oder einer Hydroxycarbonsäure erzielt, wenn diese mit einer Pyridincarbonsäure als Komplexbildner kombiniert wird. Die dann erzielten Dekontaktoren sind größer als 100. Es werden Dekontaktoren bis zu 650 erreicht.

Die Tabellen 1 und 2 nennen anhand von Beispielen bei der Dekontamination von austenitischem CrNi-Stahl und bei der Dekontamination einer Nickel-Legierung erzielbare Dekontaktoren bei Verwendung der

erfindungsgemäßen Dekontaminationslösungen und zum Vergleich bei Verwendung von Oxalsäure.

Tabelle 1: Dekontfaktoren an Oberflächen von Bauteilen aus austenitischem CrNi-Stahl in einer Druckwasserreaktor-Anlage nach 4 Zyklen Oxidation mit Permangansäure und dann erfolgreicher Säurebehandlung. Gesamtbehandlungszeit 20 h bei ca. 95°C, davon 5 Minuten Ultraschallbehandlung.

Säuren	Dekontfaktor
Tartronsäure	110
Dihydroxyweinsäure	70
Mesoxalsäure	80
Tartronsäure + Pyridin-2,6 Dicarbonsäure	180
Dihydroxyweinsäure + Pyridin-2,6-Dicarbonsäure	650
Oxalsäure	140
Oxalsäure, falls Oxalat ausfällt	1,7

Tabelle 2: Dekontfaktoren an Oberflächen von Bauteilen aus einer Ni-Legierung (Inconel 600) in einer Druckwasserreaktor-Anlage nach 4 Zyklen Oxidation mit saurer oder alkalischer Permanganatlösung und dann erfolgreicher Säurebehandlung. Gesamtbehandlungszeit 20 h bei ca. 95°C., davon 5 Minuten Ultraschallbehandlung.

Säuren	Dekontfaktor
Tartronsäure + Pyridin-2,6-Dicarbonsäure	110
Tartronsäure + Pyridin-2-Carbonsäure	115
Dihydroxyweinsäure + Pyridin-2,6-Dicarbonsäure	175
Oxalsäure	115
Oxalsäure, falls Oxalat ausfällt	7

Zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials kann die wäßrige Lösung beispielsweise Wasserstoffperoxid oder Hypophosphit enthalten. Dadurch wird vorteilhafterweise die Auflösungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Oxidformen in der Dekontaminationslösung vergrößert.

Tartronsäure ist nur gekühlt bei Temperaturen zwischen 0°C und 4°C lagerbar. Außerdem ist Tartronsäure sehr teuer. Es ist daher beispielsweise vorgesehen, daß mit der zu dekontaminierenden Oberfläche eine Lösung in Kontakt gebracht wird, die leicht lagerbare Dihydroxyweinsäure enthält, und daß diese Lösung dann zur Bildung von Tartronsäure erhitzt wird. Mit Tartronsäure wird bei bestimmten

Materialien eine bessere Dekontamination als mit Dihydroxyweinsäure erzielt. Es wird der Vorteil erzielt, daß Tartronsäure direkt in der Dekontaminationslösung aus leicht lagerbarer Dihydroxyweinsäure hergestellt wird.

5 --- Natürlich kann die Tartronsäure auch in einem der Dekontamination vorangestellten Verfahrensschritt durch Erhitzen aus Dihydroxyweinsäure gebildet werden. Die so gebildete Tartronsäure wird sodann zur Dekontamination eingesetzt.

Die Dihydroxyweinsäure ist zwar im Gegensatz zur Tartronsäure leicht lagerbar, sie ist aber im Handel kaum erhältlich. Bevorzugt wird daher die Dihydroxyweinsäure aus ihren Salzen, insbesondere aus ihrem Natriumsalz, das leicht und kostengünstig erhältlich ist, hergestellt.

10 Ebenso kann auch die Mesoxalsäure aus ihren Salzen, insbesondere aus ihrem Natriumsalz, hergestellt werden.

Beispielsweise werden die genannten Säuren aus ihren Salzen durch Ionenaustausch hergestellt.

Mesoxalsäure kann statt aus ihren Salzen auch aus Tartronsäure gewonnen werden. Dazu wird der wäßrigen Dekontaminationslösung, die Tartronsäure enthält, welche bereits aus Dihydroxyweinsäure hergestellt sein kann, Wasserstoffperoxid zugegeben, was zur Bildung von Mesoxalsäure aus der Tartronsäure führt. Damit wird der Vorteil erzielt, daß die Mesoxalsäure auch aus einem Salz der Dihydroxyweinsäure gewonnen wird. Die aus ihrem Salz hergestellte Dihydroxyweinsäure wird dazu erwärmt, was zu Tartronsäure führt. Dieser wird dann Wasserstoffperoxid beigegeben, was zur Bildung von Mesoxalsäure führt.

Die Bildung von Mesoxalsäure aus Tartronsäure und Wasserstoffperoxid kann beispielsweise auch in einem getrennten Behälter erfolgen, wonach die gebildete Mesoxalsäure in die Dekontaminationslösung eingebracht wird.

Zur Dekontamination mit Mesoxalsäure wird mit den zu dekontaminierenden Oberflächen eine Lösung in Kontakt gebracht, die Dihydroxyweinsäure enthält, die aus einem kostengünstigen Salz dieser Säure hergestellt ist. Zur Bildung von Tartronsäure wird die Lösung dann erhitzt. Anschließend wird der Lösung zur Bildung von Mesoxalsäure aus der Tartronsäure Wasserstoffperoxid zugegeben.

Auf diese Weise wird vorteilhaft Mesoxalsäure aus einem kostengünstigen Stoff, wie dem Natriumsalz der Dihydroxyweinsäure, in der Dekontaminationslösung gebildet.

Geeignete Säuren zum Ersetzen der Oxalsäure sind außerdem auch Hydroxyessigsäure und Ketoessigsäure. Hydroxyessigsäure kann durch Erwärmen aus Tartronsäure gebildet werden. Ketoessigsäure kann entweder aus Mesoxalsäure durch Erwärmen oder durch Zugabe von Wasserstoffperoxid aus Hydroxyessigsäure gebildet werden.

Der Behandlung der Oberfläche mit der wäßrigen Dekontaminationslösung kann ein Oxidationsschritt vorangestellt werden, der in einem sauren oder alkalischen Medium durchgeführt wird. Dieser Oxidationsschritt erfolgt beispielsweise in Gegenwart von Permanganat. Mit dieser Vorstufe wird der Dekontaminationserfolg vergrößert. Von Fall zu Fall können der Behandlung der Oberfläche mit der wäßrigen Dekontaminationslösung auch mehrere Oxidationsschritte, und zwar abwechselnd im sauren und im alkalischen Medium, vorangestellt werden.

Die nach dem Oxidationsschritt vorhandenen Oxidationslösungen, die beispielsweise Permanganat enthalten, können mit einer zugeführten Carbonsäure, die Bestandteil der wäßrigen Dekontaminationslösung sein kann, zerstört und neutralisiert werden. Beispielsweise können die erwähnten sauren oder alkalischen Oxidationslösungen durch Mesoxalsäure oder durch Tartronsäure zerstört werden. Für die Reduktion des Permanganats ist Oxalsäure nicht erforderlich.

Nach der Behandlung der Oberfläche des metallischen Bauteils wird die Dekontaminationslösung, die radioaktive Stoffe enthalten kann, bevorzugt einem Verdampfer zugeführt. Dort wird das Volumen der zu entsorgenden Lösung verkleinert.

Beispielsweise kann die zu entsorgende Lösung auch einem Ionenaustauscher zugeführt werden, in dem radioaktive Ionen zurückgehalten werden.

In der zu entsorgenden Lösung noch enthaltene Dicarbonsäuren werden beispielsweise thermisch zu Monocarbonsäuren abgebaut. Dazu dient meistens ein Verdampfer.

50 Falls das zu dekontaminierende System einen geschlossenen Kreislauf aufweist, kann beispielsweise die Dekontaminationslösung zur Vergrößerung der Dekontaminationswirkung während der Behandlung der Oberfläche des metallischen Bauteils, das Bestandteil des Systems ist, in dem System über eine Reinigungsvorrichtung umgepumpt werden. Ein derartiges System kann der Primärkreislauf, aber auch das Hilfssystem einer Kernreaktoranlage sein.

55 Soll ein einzelnes Bauteil, wie beispielsweise ein Pumpengehäuse dekontaminiert werden, dann wird dieses in einen Behälter eines Dekontaminationssystems eingesetzt. Das Dekontaminationssystem weist neben dem Behälter eine Pumpe, und eine Reinigungsvorrichtung auf, die durch Leitungen verbunden sind und einen Kreislauf bilden. In diesem System wird die Dekontaminationslösung umgepumpt.

Die Reinigungsvorrichtung ist beispielsweise ein Ionenaustauscher oder ein Filter. Beispielsweise ist die Reinigungsvorrichtung in einer Bypaßleitung angeordnet, die nur während des Dekontaminationsverfahrens geöffnet wird.

Geeignete Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie das genannte Dekontaminationssystem, sind an sich bekannt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur chemischen Dekontamination von Oberflächen wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß ohne Verwendung von Oxalsäure ein hoher Dekontfaktor erzielt werden kann. Darüber hinaus werden selbst Schwermetallsalze in Lösung gehalten, was eine Rekontamination der Oberflächen durch ausgefällte Salze, die radioaktive Isotope enthalten können, ausschließt. Außerdem unterbleibt mit den erfindungsgemäß eingesetzten Säuren eine interkristalline Veränderung sensibilisierter Werkstoffe, die beispielsweise im Schweißbereich vorliegen. Schließlich zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß selbst Bauteile, die aus mehreren verschiedenen Metallen bestehen, mit gutem Erfolg zu dekontaminieren sind. Das erfindungsgemäße Verfahren erzielt gleich gute Ergebnisse für alle in Kernreaktoranlagen eingesetzten Werkstoffe, beispielsweise für Chromnickelstahl, Chromstähle und Nickel-Legierungen.

Die Herstellung einzelner erfindungsgemäß einsetzbarer Säuren, die anstelle von Oxalsäure verwendet werden, wird in einigen Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung näher erläutert:

Die Zeichnung zeigt die Umwandlungsmöglichkeiten der Säuren und ihre Herstellung aus Salzen.

In der Zeichnung sind Salze als Kreise, Säuren als Rechtecke und Umwandlungsprozesse als Pfeile symbolisiert. Aus dem Natriumsalz 1 der Mesoxalsäure wird durch Ionenaustausch 2 Mesoxalsäure 3 gewonnen. Analog wird aus dem Natriumsalz 4 der Dihydroxyweinsäure durch Ionenaustausch 5 Dihydroxyweinsäure 6 gewonnen. Aus der Dihydroxyweinsäure 6 wird durch thermische Umwandlung 7 Tartronsäure 8 gewonnen. Aus der Tartronsäure 8 läßt sich durch Reaktion 9 mit zugegebenem Wasserstoffperoxid Mesoxalsäure 3 herstellen. Aus der Tartronsäure 8 kann auch durch thermische Umwandlung 10 Hydroxyessigsäure 11 gewonnen werden. Aus der Mesoxalsäure 3 kann durch thermische Umwandlung 14 Ketessigsäure 12 gewonnen werden. Diese ist auch aus der Hydroxyessigsäure 11 durch Reaktion 13 mit zugegebenem Wasserstoffperoxid herstellbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Dekontamination der Oberfläche eines metallischen Bauteils einer Kernreaktoranlage,
dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche in einem Einstufenverfahren mit einer wäßrigen Lösung behandelt wird, die frei von der Carbonsäure Oxalsäure ist und eine andere Carbonsäure (3,6,8,11,12) enthält, die durch einen chemischen oder thermischen Prozeß (7,9,10,13, 14) in eine weitere Carbonsäure (3,8,11,12) umgewandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine Ketocarbonsäure (3) enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Mesoxalsäure (3) enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine Hydroxycarbonsäure (6,8,11,12) enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Dihydroxyweinsäure (6) enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Tartronsäure (8) enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen Komplexbildner enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Komplexbildner eine Pyridincarbonsäure enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) enthält.
-
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Wasserstoffperoxid oder Hypophosphit enthält.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß mit der Oberfläche eine wäßrige Lösung in Kontakt gebracht wird, die
10 Dihydroxyweinsäure (6) enthält, und daß die Lösung dann zur Bildung von Tartronsäure (8) erhitzt wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Tartronsäure (8) enthält, die zuvor durch Erhitzen
aus Dihydroxyweinsäure (6) gebildet wird.
 - 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß Dihydroxyweinsäure (6) aus einem ihrer Salze, insbesondere aus
ihrem Natriumsalz (4), hergestellt wird.
 - 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß Mesoxalsäure (3) aus einem ihrer Salze, insbesondere aus ihrem
Natriumsalz (1), hergestellt wird.
 - 25 15. Verfahren nach den Ansprüchen 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet, daß die Säure (3,6) aus einem ihrer Salze (1,4) durch Ionenaustausch
hergestellt wird.
 - 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß mit den Oberflächen eine wäßrige Lösung in Kontakt gebracht wird,
die Tartronsäure (8) enthält, und daß der Lösung Wasserstoffperoxid zugegeben wird (9) zur Bildung
von Mesoxalsäure (3).
 - 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Mesoxalsäure (3) enthält, die zuvor durch eine
Reaktion (9) von Tartronsäure (8) und Wasserstoffperoxid gebildet wird.
 - 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß mit den Oberflächen eine wäßrige Lösung in Kontakt gebracht wird,
die Dihydroxyweinsäure (6) enthält, daß die wäßrige Lösung dann zur Bildung von Tartronsäure (8)
erhitzt wird (7) und daß der Lösung danach Wasserstoffperoxid zugegeben wird (9) zur Bildung von
Mesoxalsäure (3).
 - 45 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, daß der Behandlung der Oberfläche mit der wäßrigen Lösung, ein Oxi-
dationsschritt vorangeht, der in einem sauren oder alkalischen Medium durchgeführt wird.
 - 50 20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationsschritt in Gegenwart von Permanganat durchgeführt
wird.
 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20,
dadurch gekennzeichnet, daß der Behandlung der Oberflächen mit der wäßrigen Lösung mehrere
Oxidationsschritte abwechselnd im sauren und im alkalischen Medium vorangestellt sind.
 - 55 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgtem Oxidationsschritt die Oxidationslösung mit einer Car-
bonsäure (3,6,8,11,12), die Bestandteil der wäßrigen Dekontaminationslösung ist, zerstört und neutrali-
siert wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung der Oberfläche des metallischen Bauteils
radioaktive Stoffe enthaltende Lösung einem Verdampfer zugeführt wird.
-
- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung der Oberfläche des metallischen Bauteils
radioaktive Stoffe enthaltende Lösung einem Ionenaustauscher zugeführt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 23,
10 dadurch gekennzeichnet, daß in der Lösung enthaltene Dicarbonsäure (3,6,8) im Verdampfer
thermisch zu Monocarbonsäure (11,12) abgebaut wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25,
15 dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während der Behandlung der Oberfläche des
metallischen Bauteils, das Bestandteil des zu dekontaminierenden Systems ist, in dem System über
eine Reinigungsvorrichtung umgepumpt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25,
20 dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während der Behandlung der Oberfläche des
metallischen Bauteils, das in einem Behälter eines Dekontaminationssystems eingesetzt ist, in dem
Dekontaminationssystem über eine Reinigungsvorrichtung umgepumpt wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 oder 27,
dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsvorrichtung ein Ionenaustauscher ist.
- 25 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28,
dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsvorrichtung ein Filter ist.
- 30 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29,
dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsvorrichtung in einer Bypassleitung des Systems oder des
Dekontaminationssystems angeordnet ist.

Claims

- 35 1. Process for the chemical decontamination of the surface of a metal component of a nuclear reactor
plant, characterised in that the surface is treated in a single-stage process with an aqueous solution
which is free from the carboxylic acid oxalic acid and contains another carboxylic acid (3, 6, 8, 11, 12)
which is converted by a chemical or heat process (7, 9, 10, 13, 14) into a further carboxylic acid (3, 8,
11, 12).
- 40 2. Process according to claim 1, characterised in that the aqueous solution contains a ketocarboxylic acid
(3).
3. Process according to claim 2, characterised in that the aqueous solution contains mesoxalic acid (3).
- 45 4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the aqueous solution contains a
hydroxycarboxylic acid (6, 8, 11, 12).
- 50 5. Process according to claim 4, characterised in that the aqueous solution contains dihydroxytartaric acid
(6).
6. Process according to one of claims 4 or 5, characterised in that the aqueous solution contains tartronic
acid (8).
- 55 7. Process according to one of claims 1 to 6, characterised in that the aqueous solution contains a
complexing agent.

8. Process according to claim 7, characterised in that the aqueous solution contains a pyridine carboxylic acid as the complexing agent.
- 5 9. Process according to one of claims 7 or 8, characterised in that the aqueous solution contains ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) as the complexing agent.
10. Process according to one of claims 1 to 9, characterised in that the aqueous solution contains hydrogen peroxide or hypophosphite.
- 10 11. Process according to one of claims 5 to 10, characterised in that an aqueous solution containing dihydroxytartaric acid (6) is brought into contact with the surface, and in that the solution is then heated to form tartronic acid (8).
12. Process according to one of claims 6 to 11, characterised in that the aqueous solution contains tartronic acid (8) which has been formed previously from dihydroxytartaric acid (6) by heating.
- 15 13. Process according to one of claims 5 to 12, characterised in that dihydroxytartaric acid (6) is produced from one of its salts, in particular from its sodium salt (4).
14. Process according to one of claims 3 to 13, characterised in that mesoxalic acid (3) is produced from one of its salts, in particular from its sodium salt (1).
15. Process according to claims 13 or 14, characterised in that the acid (3, 6) is produced from one of its salts (1, 4) by ion exchange.
- 25 16. Process according to one of claims 6 to 15, characterised in that an aqueous solution containing tartronic acid (8) is brought into contact with the surfaces, and in that hydrogen peroxide is added (9) to the solution to form mesoxalic acid (3).
- 30 17. Process according to one of claims 3 to 16, characterised in that the aqueous solution contains mesoxalic acid (3) which has been previously formed by a reaction (9) of tartronic acid (8) and hydrogen peroxide.
- 35 18. Process according to one of claims 5 to 17, characterised in that an aqueous solution containing dihydroxytartaric acid (6) is brought into contact with the surfaces, in that the aqueous solution is then heated (7) to form tartronic acid (8), and in that hydrogen peroxide is then added (9) to the solution to form mesoxalic acid (3).
- 40 19. Process according to one of claims 1 to 18, characterised in that an oxidation step, carried out in an acidic or alkaline medium, precedes the treatment of the surface with the aqueous solution.
20. Process according to claim 19, characterised in that the oxidation step is carried out in the presence of permanganate.
- 45 21. Process according to one of claims 19 or 20, characterised in that several oxidation steps are carried out alternately in an acidic and alkaline medium before treatment of the surfaces with the aqueous solution.
22. Process according to one of claims 19 to 21, characterised in that when the oxidation step has been carried out the oxidation solution is destroyed and neutralised with a carboxylic acid (3, 6, 8, 11, 12), which is a component of the aqueous decontamination solution.
- 50 23. Process according to one of claims 1 to 22, characterised in that solution containing radioactive materials is delivered to an evaporator after treatment of the surface of the metal component.
- 55 24. Process according to one of claims 1 to 22, characterised in that solution containing radioactive substances is delivered to an ion exchanger after treatment of the surface of the metal component.

25. Process according to claim 23, characterised in that dicarboxylic acid (3, 6, 8) contained in the solution is thermally broken down in the evaporator to form monocarboxylic acid (11, 12).
- 5 26. Process according to one of claims 1 to 25, characterised in that during the treatment of the surface of the metal component, which is a component of the system to be decontaminated, the aqueous solution is recirculated in the system through a cleaning device.
27. Process according to one of claims 1 to 25, characterised in that during the treatment of the surface of the metal component, which is put in a container of a decontamination system, the aqueous solution is
10 recirculated in the decontamination system through a cleaning device.
28. Process according to one of claims 26 or 27, characterised in that the cleaning device is an ion exchanger.
- 15 29. Process according to one of claims 26 to 28, characterised in that the cleaning device is a filter.
30. Process according to one of claims 26 to 29, characterised in that the cleaning device is arranged in a by-pass line of the system or of the decontamination system.

20 Revendications

1. Procédé de décontamination chimique de la surface d'un élément métallique d'une installation de réacteur nucléaire, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter la surface dans un procédé en un seul stade par une solution aqueuse qui est exempte de l'acide carboxylique qu'est l'acide oxalique et qui
25 contient un acide carboxylique différent (3, 6, 8, 11, 12) se transformant en un autre acide carboxylique (3, 8, 11, 12) par un processus (7, 9, 10, 13, 14) chimique ou thermique.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient un acide céto-carboxylique (3).
30
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient l'acide mésoxalique (3).
4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient un
35 acide hydroxycarboxylique (6, 8, 11, 12).
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'acide dihydroxytartrique (6).
- 40 6. Procédé suivant l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'acide tartronique (8).
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient un agent complexant.
- 45 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient, comme agent complexant, un acide pyridine carboxylique.
- 50 9. Procédé suivant l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient, comme agent complexant, de l'acide éthylène-diaminotétracétique (EDTA).
10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'eau oxygénée ou de l'hypophosphite.
55
11. Procédé suivant l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la surface en contact avec une solution aqueuse qui

contient de l'acide dihydroxytartrique (6), puis à chauffer la solution pour former de l'acide tartronique (8).

12. Procédé suivant l'une des revendications 6 à 11,
5 caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'acide tartronique (8) formé au préalable par chauffage à partir de l'acide dihydroxytartrique (6).
13. Procédé suivant l'une des revendications 5 à 12,
10 caractérisé en ce qu'il consiste à préparer l'acide dihydroxytartrique (6) à partir de l'un de ses sels, notamment de son sel de sodium (4).
14. Procédé suivant l'une des revendications 3 à 13,
15 caractérisé en ce qu'il consiste à préparer l'acide mésoxalique (3) à partir de l'un de ses sels, notamment de son sel de sodium (1).
15. Procédé suivant l'une des revendications 13 ou 14,
caractérisé en ce qu'il consiste à préparer l'acide (3, 6) à partir de l'un de ses sels (1,4) par échange d'ion.
- 20 16. Procédé suivant l'une des revendications 6 à 15,
caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces en contact avec une solution aqueuse qui contient l'acide tartronique (8), et à ajouter (9) à la solution de l'eau oxygénée pour former de l'acide mésoxalique (3).
- 25 17. Procédé suivant l'une des revendications 3 à 16,
caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'acide mésoxalique (3) formé au préalable par une réaction de l'acide tartronique (8) et de l'eau oxygénée.
- 30 18. Procédé suivant l'une des revendications 5 à 17,
caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces en contact avec une solution aqueuse qui contient de l'acide hydroxytartrique (6), à chauffer (7) ensuite la solution aqueuse pour former de l'acide tartronique (8) et à ajouter (9) ensuite à la solution l'eau oxygénée pour former de l'acide mésoxalique (3).
- 35 19. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 18,
caractérisé en ce qu'il consiste à faire précéder le traitement de la surface par la solution aqueuse d'un stade d'oxydation effectué dans un milieu acide ou alcalin.
- 40 20. Procédé suivant la revendication 19,
caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer le stade d'oxydation en présence du permanganate.
21. Procédé suivant l'une des revendications 19 ou 20,
45 caractérisé en ce qu'il consiste à faire précéder le traitement des surfaces par la solution aqueuse de plusieurs stades d'oxydation, alternativement dans un milieu acide et dans un milieu alcalin.
22. Procédé suivant l'une des revendications 19 à 21,
50 caractérisé en ce qu'il consiste, après avoir effectué le stade d'oxydation, à détruire et à neutraliser la solution d'oxydation par un acide carboxylique (3, 6, 8, 11, 12) qui fait partie de la solution aqueuse de décontamination.
23. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22,
caractérisé en ce qu'il consiste à envoyer, après le traitement de la surface de l'élément métallique, la solution contenant des substances radioactives à un évaporateur.
- 55 24. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22,
caractérisé en ce qu'il consiste, après le traitement de la surface de l'élément métallique, à envoyer la solution contenant les substances radioactives à un échangeur d'ion.

EP 0 355 628 B1

25. Procédé suivant la revendication 23,
caractérisé en ce qu'il consiste à décomposer thermiquement en acide monocarboxylique (11, 12)
dans l'évaporateur, les acides dicarboxyliques (3, 6, 8) contenus dans la solution.

-
- 5 26. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 25,
caractérisé en ce qu'il consiste, pendant le traitement de la surface de l'élément métallique, qui fait
partie du système décontaminé, à remettre en circulation par pompage la solution aqueuse dans le
système avec passage dans une installation d'épuration.
- 10 27. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 25,
caractérisé en ce qu'il consiste, pendant le traitement de la surface de l'élément métallique, qui est
mis dans une cuve d'un système de décontamination, à remettre en circulation par pompage la
solution aqueuse, dans le système de décontamination avec passage dans une installation d'épuration.
- 15 28. Procédé suivant l'une des revendications 26 ou 27,
caractérisé en ce que l'installation d'épuration est un échangeur d'ions.
29. Procédé suivant l'une des revendications 26 à 28,
caractérisé en ce que l'installation d'épuration est un filtre.
- 20 30. Procédé suivant l'une des revendications 26 à 29,
caractérisé en ce qu'il consiste à disposer l'installation d'épuration dans un conduit de dérivation
du système ou du système de décontamination.

25

30

35

40

45

50

55

